

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ (ΟΒΙ)

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ

REC'D 1 0 FEB 2004

WIPO

PCT

Βεβαιώνουμε ότι τα έγγραφα που συνοδεύουν το πιστοποιητικό αυτό, είναι ακριβή και πιστά αντίγραφα της κανονικής αίτησης για Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας, αριθμό 20030100020, με κατατέθηκε στον Οργανισμό Βιομηχανικής Ιδιοκτησίας στις 21/01/2003, από Εθνικό το Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών « Δ HMOKPITO Σ », εδρεύει στην που Παρασκευή Αττικής, τον κ. Παλαιό Κωνσταντίνο, που κατοικεί στην οδό Μαντζαγριωτάκη 123 στην Καλλιθέα, τον κ. Τσιούρβα Δημήτριο, που κατοικεί στην οδό Διοπόλεως 13 στην Αθήνα και την κα Σιδεράτου Ωραιοζήλη, που κατοικεί στον οδό Χρυσοστόμου Σμύρνης 87-89 στην Πεύκη.

Μαρούσι, 22 Ιανουαρίου 2004

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN RULE 17.1(a) OR (b) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

οργανισμός

ΙΔΙΟΚΤΉΣΙΑΣ

Για τον Φ.Β.Ι. Δ/Ιευθυντής

μμανουήλ Σαμουηλίδης

ΠΑΝΤΑΝΑΣΣΗΣ 5, 151 25 ΠΑΡΑΔΕΙΣΟΣ ΑΜΑΡΟΥΣΙΟΥ - ΤΗΛ.: 61 83 506 - FAX: 68 19 231



ΑΙΤΗΣΗ ΓΙΑ ΧΟΡΗΓΗΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (ΔΕ) Ή ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΔΤ) Ή ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟΥ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (ΠΥΧ)

		20030100020		<u> </u>
Αριθμός	αίτησης:	1		Q
Ημερομη	ηνία παραλαβή	s: 2 1 JAN 2003		
Ημερομη	ηνία κατάθεση	2 1 JAN 2003	•	
Με την ο	αίτηση αυτή ζη	τείται:		
Х	ΙΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣ	ΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)	N.o.	0
ΔΙΠ	ΙΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟ	ΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:		
ΠΙΣ	топоінтіко	ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (FI.Y.X.)		
Η αίτηση αυτή	είναι τμηματιι	τή της αίτησης με αριθμό:		O:
		•		
ΊΤΛΟΣ ΤΗΣ Ε	ΦΕΥΡΕΣΗΣ:			0
ТРОПО	ΠΟΙΗΜΕΝΑ	ΛΙΠΟΦΊΛΑ ΠΟΛΥΜΈΡΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑ	ΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.	
ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ όνομα ή :	επωνυμία:	Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"	ικών Επιστημών	O
διεύθυνσ	η ή έδρα:	Αγία Παρασκευή Αττικής, 153	3 10	
εθνικότητ	та:			
τηλέφωνο	o:	τέλεξ:	τέλεφαξ:	
2 E П	ΙΙΠΛΕΟΝ ΚΑΤΑ	ΑΘΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ		06
ιθμός				





ΕΝΤΥΠΟ ΓΙΑ ΕΠΙΠΛΕΌΝ ΚΑΤΑΘΕΤΕΣ

ΑΙΤΗΣΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (ΔΕ) ΄Η ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΔΤ) ΄Η ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟΥ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (ΠΥΧ)

<u></u>		20030100020	
	Αριθμός αίτησης:		
	Ημερομηνία παραλαβής:	2 1 JAN 2003	·
; -	Ημερομηνία κατάθεσης:	2 1 IAN. 2003	

ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ όνομα ή επωνυμία: Κωνσταντίνος Παλαιός διεύθυνση ή έδρα: Μαντζαγριωτάκη 123, 176 76 Καλλιθέα εθνικότητα: Ελληνική τηλέφωνο: τέλεξ: τέλεφαξ:

1 ΕΠΙΠΛΕΟΝ	ΚΑΤΑΘΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.		
τηλέφωνο:	τέλεξ:	τέλεφαξ:	
εθνικότητα:	Ελληνική	,	
διεύθυνση ή έδρα:	Διοπόλεως 13, 111 42 Αθήνα		
ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ όνομα ή επωνυμία:	Δημήτριος Τσιούρβας		

αριθμός





ΕΝΤΥΠΟ ΓΙΑ ΕΠΙΠΛΕΌΝ ΚΑΤΑΘΕΤΕΣ

ΑΙΤΗΣΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (ΔΕ) ΄Η ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΔΤ) ΄Η ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟΥ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (ΠΥΧ)

F	Αριθμός αίτησης:	20030100020	
	Ημερομηνία παραλαβής:	2 1 IAM 2003	· .
	Ημερομηνία κατάθεσης:	2 1 IAN. 2003	

τηλέφωνο:	τέλεξ:	τέλεφαξ:	
εθνικότητα:	Ελληνική	•	
διεύθυνση ή έδρα:	Χρυσοστόμου Σμύρνης 8	7-89, 151 21 Πεύκη	
ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ όνομα ή επωνυμία:	Ωραιοςήλη Σιδεράτου		

ΚΑΤΑΘΕΤΗΣ			21
όνομα ή επωνυμία:			
διεύθυνση ή έδρα:			
εθνικότητα:		•	
τηλέφωνο:	τέλεξ:	τέλεφαξ:	
ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΚΑΤΑΘΕ	ΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.		22
αριθμός			·

O.A.-1/90-K

ΕΦΕΥΡΕΤΗΣ	
Ο(ι) καταθέτης(ες) είναι ο(οι) μοναδικός(οί) εφευρέ	inc(ec).
Χ Έντυπο ορισμού του(των) εφευρέτη(ών) επισυνάπτ	ETGI.
ΑΞΙΩΣΕΙΣ	
Αριθμός αξιώσεων: 12	
ΔΗΛΩΣΗ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ (αριθμός - ημερομηνία - χώ	ρα προέλευσης)
TALIDETOWIOT	11
ΓΙΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΣ όνομα: ΄Αλκηστη-Ειρήνη Μαλάμη	'
διεύθυνση: Σκουφά 52, 106 72 Αθήνα	
τηλέφωνο: 210-36.29.855 τέλεξ:	τέλεφαξ: 210-36.47.994
ΑΝΤΙΚΛΗΤΟΣ	1.
όνομα: ΄Αλκηστη-Ειρήνη Μαλάμη	
διεύθυνση: Σκουφά 52, 106 72 Αθήνα	
τηλέφωνο: 210-36.29.855 τέλεξ:	τέλεφαξ:210-36.47.994
ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΚΘΕΣΗ	12
Η εφεύρεση παρουσιάστηκε σε επίσημα αναγνωρισμ	the following follows are the following follows.
ФЕК 221A/32.	μενή εκθέση, συμφωνα με το ν. 5562/1932,
Σχετική βεβαίωση επισυνάπτεται.	
ΥΠΟΓΡΑΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗ	ΙΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ).
Τόπος: Αθήνα	Ημερομηνία 20/1/2003
ANKHITI - ETRAN	H /A. /MANAMH
Δ 1/K, H//T//	
marcose de la del VIII.	OPO Σ
ΣΚΟΥΦΑ \$20 / 10 ΤΗΛ 362985 Ε	OPO Σ PO 32/AQHNA
THA. 3629855 F	ΟΡΟΣ 96.72/A9HNA FAX 3647994
	Ο Ρ Ο Σ 96 32 ΑΘΗΝΑ FAX 3647994 ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΟ ΟΝΟΜΑ ΚΑΤΟ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΠΟΓΡΑΦΗ



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΦΕΥΡΕΤΗ ²³

	20030100020	==12
Ą	ριθμός αίτησης:	
 	Ιμερομηνία κατάθεσης: 2 1 ΙΔΗ 2003	
Þ	λίτηση για:	
X	ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)	;
***************************************	ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:	\dashv
<u> </u>	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)	\dashv
Δ	ηλώνω(ουμε) ως εφευρέτη(ες) στην παραπάνω αίτηση για χορήγηση Ελληνικού τίτλου προστασίας τον(τους):	
	ΕΤΗΣ (όνομα/διεύθυνση):	
	Κωνσταντίνος Παλαιός Μαντςαγριωτάκη 123 176 76 Καλλιθέα	
·		
	Ο καταθέτης απέκτησε το δικαίωμα κατάθεσης Ελληνικού τίτλου προστασίας:	
	Λόγω σύμβασης μεταβίβασης δικαιωμάτων από: / /	
	Λόγω κληρονομικής διαδοχής.	
	Χ Λόγω συμβατικής σχέσης εργοδότη - εργαζόμενου (υπηρεσιακή ή εξαρτημένη εφεύρεση).	
	Με βάση το καταστατικό της εταιρείας.	
3	ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΦΕΥΡΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.	2
ιριθμός		J
YNOFP T	ΑΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ) όπος: Αθήνα ΑΛΚΗΣΤΙΣ - ΕΙΡΉΝΗ, Α. ΜΑΛΑΝΉ ΑΛΚΗΣΤΙΣ - ΕΙΡΉΝΗ, Α. ΜΑΛΑΝΉ ΣΚΟΥΦΑ 52/ 106 72 ΑΘΗΝΑ ΤΗΛ. 3629355 FAX 3647994	2



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΦΕΥΡΕΤΗ 23

	20030100020
Ap	οιθμός αίτησης:
Hı	μερομηνία κατάθεσής: 2 1 _{JAN} 2003
Ai	τηση για:
Х	ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)
	ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:
	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)
Δι	ηλώνω(ουμε) ως εφευρέτη(ες) στην παραπάνω αίτηση για χορήγηση Ελληνικού τίτλου προστασίας τον(τους):
ЕФЕҮР	ΕΤΗΣ (όνομα/διεύθυνση):
	Δημήτριος Τσιούρβας Διοπόλεως 13 111 42 Αθήνα
٠	
	Ο καταθέτης απέκτησε το δικαίωμα κατάθεσης Ελληνικού τίτλου προστασίας:
	Λόγω σύμβασης μεταβίβασης δικαιωμάτων από://
	Λόγω κληρονομικής διαδοχής.
	χ Λόγω συμβατικής σχέσης εργοδότη - εργαζόμενου (υπηρεσιακή ή εξαρτημένη εφεύρεση).
	Με βάση το καταστατικό της εταιρείας.
•	
2	ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΦΕΥΡΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.
αριθμός	
	ΆΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ) όπος: Αθήνα ΑΛΚΗΣΤΙΣ / ΕΙΡΊΝΗ Α. ΜΑΛΑΚΗ Δ΄ Κ΄Η Γ΄Ο Ρ Ο Σ ΣΚΟΥΦΑ 52 / 106 72 ΑΘΗΝΑ ΤΗΛ 36/29855 FAX 3647994



ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΦΕΥΡΕΤΗ 23

	20030100020	
.A	ιριθμός αίτησης:	
·. H	Ιμερομηνία κατάθεσης: 2 ΙΑΝ 2003	
	2 1 JAM 2003	
<i>F</i>	Αίτηση για:	
X	ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)	
	ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:	ļ
	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)	
	Δηλώνω(ουμε) ως εφευρέτη(ες) στην παραπάνω αίτηση για χορήγηση Ελληνικού τίτλου προστασίας τον(τους):	
ЕФЕҮР	ΡΕΤΗΣ (όνομα/διεύθυνση):	
	Ωραιοζήλη Σιδεράτου	
	Χρυσοστόμου Σμύρνης 87-89 151 21 Πεύκη	
	Ο καταθέτης απέκτησε το δικαίωμα κατάθεσης Ελληνικού τίτλου προστασίας:	
	Λόγω σύμβασης μεταβίβασης δικαιωμάτων από: / /	ç
	Λόγω κληρονομικής διαδοχής.	
		İ
	χ Λόγω συμβατικής σχέσης εργοδότη - εργαζόμενου (υπηρεσιακή ή εξαρτημένη εφεύρεση).	;
	Με βάση το καταστατικό της εταιρείας.	
•		
1	ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΦΕΥΡΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.	
ιριθμό	S .	
ΥΠΟΓ	ΡΑΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ)	
	Τόπος: Αθήνα ΑΛΚΗΣΤΙΣ - ΕΙΡΗΝΗ Α. ΜΑΛΑΜΗ Δ ΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤΙΚΑΤ	
	THA. 3629855 FAX 3647994	



ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΦΕΥΡΕΤΗ 23

	20020100020	
	Αριθμός αίτησης:	724
-	Ημερομηνία κατάθεσης: 2 1 ΙΑΝ. 2003	
<u> </u>	Αίτηση για:	크
Х	ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (Δ.Ε.)	725
	ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ (Δ.Τ.) ΣΤΟ Δ.Ε. με αριθμό:	-
	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (Π.Υ.Χ.)	-
	Δηλώνω(ουμε) ως εφευρέτη(ες) στην παραπάνω αίτηση για χορήγηση Ελληνικού τίτλου προστασίας τον(τους):	
ΕΦΕ	/ΡΕΤΗΣ (όνομα/διεύθυνση):	726
	Μιχαήλ Αρκάς Κονίτσης 5 152 37 Φιλοθέη	
	Ο καταθέτης απέκτησε το δικαίωμα κατάθεσης Ελληνικού τίτλου προστασίας:	
	· · · · Λόγω σύμβασης μεταβίβασης δικαιωμάτων από: / /	
	Λόγω κληρονομικής διαδοχής.	
	Χ Λόγω συμβατικής σχέσης εργοδότη - εργαζόμενου (υπηρεσιακή ή εξαρτημένη εφεύρεση).	
	Με βάση το καταστατικό της εταιρείας.	
	ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΦΕΥΡΕΤΕΣ ΣΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΦΥΛΛΟ ΧΑΡΤΙΟΥ.	27
αριθμά	bg ·	J
ΥΠΟ	ΓΡΑΦΗ(ΕΣ) ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΚΑΤΑΘΕΤΗ(ΩΝ) ή ΤΟΥ(ΤΩΝ) ΠΛΗΡΕΞΟΥΣΙΟΥ(ΩΝ) Τόπος: Αθήνα ΑΛΚΗΣΤΙΣ - ΓΙΡΙΝΗ Α, ΜΑΛΑΜΗ ΔΑΚΑΓΙΟ ΕΟ Σ ΣΚΟΥΦΑ ΕΣΙ 108 12 ΑΘΗΝΑ ΤΗΛ. 3829855 FAX 3647994	28
L		

Τροποποιημένα Λιπόφιλα Πολυμερή για τον Καθαρισμό του Νερού

Τεχνικό πεδίο

5

Η παρούσα εφεύρεση αφορά σε τροποποιημένα λιπόφιλα πολυμερή και δη στην παρασκευή τροποποιημένων λιπόφιλων δενδριμερικών και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών και στην χρησιμοποίηση τους ως μέσων εγκλεισμού οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο νερό και συντελούν στη ρύπανσή του.

Προηγούμενη στάθμη της τεχνικής

- Οι υπάρχουσες και καθιερωμένες μέθοδοι καθαρισμού του νερού δεν έχουν τη 10 δυνατότητα να απομακρύνουν οργανικούς ρύπους σε επίπεδα ολίγων ppbs (μέρη ανά δισεκατομμύριο). Σε αντίθεση με τα ανόργανα μεταλλικά ιόντα, οι οργανικοί ρύποι δεν συνδέονται στις πολυμερικές ρητίνες και δεν στερεοποιούνται σε ορυκτά υλικά. Οι συμβατικές μέθοδοι καθαρισμού νερού χρησιμοποιούν τη διήθηση μέσω ενεργού άνθρακος ή την αντίστροφη ώσμωση. Ο ενεργός άνθρακας απομακρύνει οργανικές 15 ενώσεις, εν τούτοις αποτυγχάνει να απομακρύνει μεγάλο αριθμό οργανικών ρύπων σε επίπεδο ppbs. Άλλα υλικά όπως οι ζεόλιθοι έχουν καλώς καθορισμένη διαπερατότητα αλλά δείχνουν μικρή συνάφεια στις οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στο νερό. Επιπλέον ο ενεργός άνθρακας και οι ζεόλιθοι απορροφούν υγρασία και χάνουν την απορροφητική αποτελεσματικότητα τους στο νερό. Από την άλλη πλευρά, 20. η αντίστροφη ώσμωση ενώ έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αφαλάτωση του νερού; χρειάζεται υψηλές πιέσεις, συνήθως 20 – 100 bar, με συνέπεια να απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας για να επιτευχθεί αποτελεσματικός διαχωρισμός. Είναι επίσης αδύνατο να υπάρξει 100% ανάκτηση του νερού διότι αυξάνεται η πίεση καθώς 25 περισσότερο νερό αναγκάζεται να διέλθει διαμέσου της πυκνής μεμβράνης. Γι' αυτό το λόγο καθίσταται μη πρακτική η συνέχιση της διαδικασίας διαχωρισμού. Επιπλέον η αντίστροφη ώσμωση δεν μπορεί να απομακρύνει όλα τα μικρά μόρια από το νερό, με αποτέλεσμα μικρή συγκέντρωση οργανικών μορίων να διαρρέει συνήθως στο καθαρισμένο νερό διότι η μεμβράνη δεν είναι τελείως ημιπερατή.
- 30 Περισσότερο αποτελεσματική για τον καθαρισμό του νερού από οργανικούς ρύπους είναι η παρασκευή τροποποιημένων λιπόφιλων πολυμερών με νανοκοιλότητες και η χρήση τους ως μέσων εγκλεισμού των οργανικών ρύπων.

10

15

.: 77...20

25

30

Μέχρι σήμερα είναι γνωστές περιπτώσεις παρασκευής ορισμένων λιπόφιλων πολυμερών και η χρησιμοποίηση τους ως μέσων εγκλεισμού οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο νερό και το ρυπαίνουν, οι οποίες αφορούν τροποποιημένα παράγωγα κυκλοδεξτρινών και περιγράφονται μεταξύ άλλων στο άρθρο με τίτλο «New Organic Nanoporous Polymers and their Inclusion Complexes», Chem. Mater. 1999, 11, 872-874. Το μειονέκτημα αυτών των γνωστών τροποποιημένων πολυμερών είναι ότι οι κοιλότητες αυτών έχουν μέγεθος και σχήμα συγκεκριμένο κάθε φορά και σταθερό. Η συνέπεια αυτού του μειονεκτήματος είναι ότι μόνο συγκεκριμένοι οργανικοί ρύποι μπορούν να αποτελούν αντικείμενο εγκλεισμού κάθε φορά σε συγκεκριμένες τροποποιημένες κυκλοδεξτρίνες και δη πρέπει το μόριο της οργανικής ένωσης να είναι κάθε φορά μικρότερο από ή σχεδόν όμοιο με την κοιλότητα του πολυμερούς και το σχήμα του να ταιριάζει με τη μορφή της κοιλότητας για να μπορεί αυτό να εγκλειστεί μέσα σε αυτήν την κοιλότητα του πολυμερούς και κατά συνέπεια να επιτευχθεί ο καθαρισμός του νερού. Το αποτέλεσμα είναι ότι οργανικά μόρια μεγάλου μεγέθους και ακανόνιστου και μεγάλου σχήματος δεν μπορούν να εγκλειστούν μέσα στις κοιλότητες κάθε είδους κυκλοδεξτρίνης. Για να είναι λοιπόν αποτελεσματικός ο καθαρισμός του νερού από οργανικούς ρύπους με χρήση των κυκλοδεξτρινών πρέπει α) να γνωρίζουμε κάθε φορά το είδος της οργανικής ένωσης που περιέχεται στο νερό που είναι προς καθαρισμό, β) να παρασκευασθεί κάθε φορά το κατάλληλο πολυμερές του οποίου οι κοιλότητες θα έχουν το κατάλληλο μέγεθος για να μπορέσουν να εγκλείσουν τα μόρια της εν λόγω οργανικής ένωσης. Είναι λοιπόν φανερό ότι τα ανωτέρω μειονεκτήματα δυσχεραίνουν τον καθαρισμό του νερού. Επίσης, αυξάνεται το οικονομικό κόστος του καθαρισμού του νερού, με χρήση των κυκλοδεξτρινών, διότι πρέπει να παρασκευάζονται πολλά διαφορετικά παράγωγα πολυμερή για να καλύπτουν την πολύ μεγάλη ποικιλία οργανικών ρύπων που βρίσκονται στο νερό. Επιπλέον δε μειονέκτημα αυτών των γνωστών τροποποιημένων πολυμερικών κυκλοδεξτρινών είναι ότι δεν μπορούν να περικλείσουν οργανικούς ρύπους μεγάλου μεγέθους διότι σε κάθε περίπτωση δεν μπορούν να έχουν κοιλότητες διαμέτρου μεγαλύτερης των 11 Å. Κατά συνέπεια, με την χρήση των κυκλοδεξτρινών δεν μπορεί να είναι αποτελεσματικός ο καθαρισμός του νερού από οργανικούς ρύπους, στην περίπτωση που περιέχονται στο νερό οργανικές ενώσεις τα μόρια των οποίων έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 11 Å, διότι αυτά σε κάθε

περίπτωση θα παραμείνουν μέσα στο νερό, καθώς οι κυκλοδεξτρίνες δεν μπορούν να έχουν κοιλότητες τέτοιου μεγέθους ώστε να περικλείσουν τα μόρια αυτά.

Αντικείμενο της παρούσας εφεύρεσης είναι να παράσχει λιπόφιλα τροποποιημένα 5 πολυμερή που μπορούν να εγκλείσουν οργανικούς ρύπους μεγάλης κλίμακας μεγεθών και σχημάτων και οπωσδήποτε μεγαλύτερης αυτής των κυκλοδεξτρινών. Τα τροποποιημένα λιπόφιλα δενδριμερικά και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εφεύρεσης παρασκευάζονται με την τροποποίηση των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του μορίου 10 του πολυμερούς, έχουν δε το χαρακτηριστικό ότι οι κοιλότητες που σχηματίζουν δεν είναι προκαθορισμένες. Οι κοιλότητες αυτές δημιουργούνται ανάλογα με το μέγεθος του ρύπου που πρόκειται να περικλείσουν, άλλως προσαρμόζονται σε αυτό. Πλεονέκτημα δηλαδή των τροποποιημένων λιπόφιλων δενδριμερικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας 15 εφεύρεσης είναι ότι αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απορρόφησηεγκλεισμό λιπόφιλων ρύπων, δηλαδή μορίων, μεγάλης ποικιλίας μεγεθών και σχημάτων και αυτό οφείλεται στην ευκαμψία των τμημάτων που απαρτίζουν το πολυμερές, τόσο από την επιφάνεια των μορίων και πέρα όσο και κάτω από την επιφάνεια των εν λόγω μορίων. Αυτή η ευκαμψία έχει ως αποτέλεσμα ότι το κάθε υλικό (τροποποιημένο λιπόφιλο δενδριμερικό ή/και υπερδιακλαδισμένο πολυμερές). που παρασκευάζουμε και χρησιμοποιούμε μπορεί να περικλείσει αποτελεσματικά λιπόφιλους ρύπους μεγάλης ποικιλίας, διαφόρων ειδών και διαφόρων μεγεθών. Μπορεί δε ο χρήστης του υλικού αυτού να χρησιμοποιεί το ίδιο υλικό για τον καθαρισμό οργανικών ρύπων μεγάλης ποικιλίας σχημάτων και μεγεθών.

25 Επιπλέον, τα τροποποιημένα λιπόφιλα δενδριμερικά και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εφεύρεσης μπορούν άνετα να χρησιμοποιηθούν για την απορρόφηση-εγκλεισμό λιπόφιλων ρύπων, τα μόρια των οποίων έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 11 Å.

30 Περίληψη της εφεύρεσης

Ειδικότερα, η παρούσα εφεύρεση αφορά τροποποιημένα δενδριμερικά πολυμερή του τύπου (Ι) που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1, τα οποία έχουν συμμετρική χημική δομή

και είναι σταθερά στερεά υλικά. Τέτοια τροποποιημένα δενδριμερικά πολυμερή είναι για παράδειγμα τροποποιημένα με λιπόφιλα τμήματα διαμινοβουτάνο πολυ(προπυλένο ίμινο) δενδριμερή.

Επίσης η παρούσα εφεύρεση αφορά τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα μη συμμετρικά πολυμερή του τύπου (ΙΙ) που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Τέτοια, τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα μη συμμετρικά πολυμερή είναι για παράδειγμα παράγωγα που προέρχονται από την πολυσυμπύκνωση του ηλεκτρικού, του φθαλικού ή του τετραϋδροφθαλικού ανυδρίτη με διισοπροπανολαμίνη.

5

10

15

Τόσο στα τροποποιημένα συμμετρικά δενδριμερικά πολυμερή του τύπου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1 όσο και στα τροποποιημένα μη συμμετρικά υπερδιακλαδισμένα πολυμερή του τύπου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2, το σύμβολο (•) μπορεί να είναι άτομο χημικού στοιχείου ικανού να σχηματίσει τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς όπως για παράδειγμα άζωτο, ή κατάλληλη χαρακτηριστική ομάδα, η ευθεία γραμμή (——) μπορεί να είναι ανόργανη ή οργανική (αρωματική ή αλειφατική ή συνδυασμός τους) συνδετική αλυσίδα και το (X) μπορεί να είναι οποιαδήποτε μακρά αλειφατική αλυσίδα ή αρωματική ομάδα ή συνδυασμός τους που προστίθεται με κατάλληλη χημική διεργασία για να καταστήσει το πολυμερές λιπόφιλο, όπως για παράδειγμα κανονική ή διακλαδισμένη αλειφατική αλυσίδα με περισσότερα από οκτώ άτομα άνθρακα.

.20 Τα σταθερά - λειτουργικά υλικά τροποποιημένων δενδριμερικών...... και/ υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που παρέχει η παρούσα εφεύρεση έχουν τη δυνατότητα να ελαττώνουν τη συγκέντρωση στο νερό λιπόφιλων οργανικών ρύπων μεγάλης ποικιλίας μεγεθών και σχημάτων σε επίπεδο μερικών ppbs και δη μέχρι επιπέδου μικρότερο των 5 ppbs. Για παράδειγμα με την χρήση των τροποποιημένων 25 λιπόφιλων δενδριμερικών και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που περιγράφουμε και που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εφεύρεσης επιτυγχάνουμε και εγκλείονται ρύποι από απλούς υδρογονάνθρακες (π.χ. βενζόλιο) πολυαρωματικές ενώσεις όπως π.χ. το περυλένιο. Είναι συνεπώς φανερό ότι τα προαναφερθέντα τροποποιημένα δενδριμερικά και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή 30 μπορούν να χρησιμοποιηθούν ιδιαίτερα αποτελεσματικά για τον καθαρισμό του νερού από τους λιπόφιλους οργανικούς ρύπους. Το δε νερό το οποίο καθαρίζεται με χρήση των ανωτέρω τροποποιημένων πολυμερών είναι υπερ-καθαρό και είναι απαραίτητο,

μεταξύ άλλων, για χρήση στην φαρμακευτική βιομηχανία και στη βιομηχανία μικροεπεξεργαστών.

Περαιτέρω, αντικείμενο της εφεύρεσης είναι μέθοδος σύνθεσης των ανωτέρω τροποποιημένων λιπόφιλων δενδριμερικών και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

- 5 Επιπλέον, η παρούσα εφεύρεση περιγράφει μεθόδους εφαρμογής των προαναφερθέντων τροποποιημένων δενδριμερικών και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών στον καθαρισμό του νερού από οργανικές ρυπογόνες ενώσεις καθώς και μεθόδους απομάκρυνσής των εν λόγω πολυμερών από το νερό μαζί με τους ρύπους που έχουν εγκλείσει.
- 10 Περαιτέρω, τα ίδια τα ήδη χρησιμοποιηθέντα προαναφερθέντα τροποποιημένα δενδριμερικά και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να αναγεννηθούν από τους ρύπους που έχουν εγκλείσει και μετά την απομάκρυνση αυτών των ρύπων μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν περισσότερες φορές.

15 Περιγραφή της εφεύρεσης.

Η παρασκευή των ανωτέρω τροποποιημένων δενδριμερικών ή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εφεύρεσης επιτεύχθηκε με την τροποποίηση των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του μορίου των πολυμερών και δη με την εισαγωγή μεγάλων αλειφατικών αλυσίδων σε δενδριμερικά ή υπερδιακλαδισμένα πολυμερή καθιστώντας έτσι τα τροποποιημένα πολυμερή λιπόφιλα. Όμοίως, τα ανωτέρω επιτεύχθηκαν με τη σύνδεση των παραπάνω δενδριμερικών ή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών μέσω αλειφατικών ή άκαμπτων αρωματικών συνδέσμων καθιστώντας έτσι τα τροποποιημένα πολυμερή λιπόφιλα.

- 25 Ο λιπόφιλος χαρακτήρας και συνεπώς η μη διαλυτότητα των παραγώγων των δενδριμερικών και των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών στο νερό είναι αναγκαίος για να μην καθίστανται τα τελευταία «ρύποι», δηλαδή ρυπογόνες ουσίες, λόγω της υδατοδιαλυτότητας τους κατά την επαφή τους ή τη διασπορά τους στο νερό.
- Ως αποτέλεσμα της ανωτέρω επεξεργασίας, τα παραπάνω μόρια πλην της αδιαλυτότητας τους παρουσιάζουν κοιλότητες νανοδιαστάσεων στο εσωτερικό των οποίων εγκλείονται οι οργανικοί ρύποι, οι οποίες κοιλότητες δημιουργούνται από τις

εσωτερικές αλυσίδες των δενδριμερών αλλά και από τις εξωτερικές αλειφατικές αλυσίδες που εισάγουμε στην επιφάνεια τους.

Με αυτό τον τρόπο η παρούσα εφεύρεση παρέχει σταθερά λειτουργικά υλικά τροποποιημένων δενδριμερικών ή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, τα οποία μπορούν να ελαττώσουν τη συγκέντρωση οργανικών ρύπων στο νερό σε επίπεδο μιερικών ppbs και δη σε επίπεδο μικρότερα των 5 ppbs. Λόγω της ευκαμψίας των τμημάτων που αποτελούν το πολυμερές όπως αυτό έχει τροποποιηθεί και που ευνοούν τον σχηματισμό νανοκοιλότων, μπορούν σε αυτές να εγκλειστούν οργανικοί ρύποι με ποικιλία μεγεθών και σχημάτων.

5

10

15

25

30

Παρέχει επίσης η παρούσα εφεύρεση μέθοδο για την παραγωγή των προαναφερθέντων υλικών όπου δενδριμερικό ή υπερδιακλαδισμένο πολυμερές καθίσταται μη υδατοδιαλυτό με την εισαγωγή δια αλκυλιώσεως αλειφατικών αλυσίδων και με τη χρησιμοποίηση απλών διαδικασιών. Επί παραδείγματι η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την αντίδραση των επιφανειακών αμινομάδων ή υδροξυλομάδων των δενδριμερικών ή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με αντιδραστήρια εισαγωγής μακρών αλειφατικών αλυσίδων ή αρωματικών παραγώγων που φέρουν δραστικές ομάδες όπως για παράδειγμα την εποξειδική, την ισοκυανική ή την ακυλοαλογονική ομάδα. Επίσης τούτο επιτυγχάνεται με τη δημιουργία πολυμερικών πλεγμάτων των αρχικών δενδριμερικών ή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με αντιδραστήρια 20 σύνδεσης όπως είναι τα διεποξείδια, τα διισοκυανικά παράγωγα ή τα διακυλοαλογονίδια όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Κατά τη μέθοδο αυτή το δενδριμερικό ή υπερδιακλαδισμένο πολυμερές διαλύεται σε ξηρό χλωροφόρμιο ψύχεται σε παγόλουτρο και προστίθεται βραδέως περίσσεια ισοκυανικού, διισοκυανικού, εποξειδικού, διεποξειδικού, ακυλοαλογονικού ή διακυλοαλογονικού παραγώγου σε ατμόσφαιρα αργού. Το μείγμα της αντίδρασης στο οποίο μπορεί να προστεθεί και καταλύτης όπως η 4-διμεθυλάμινο πυριδίνη αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παραμένει υπό ανάδευση για αρκετές ώρες και στη συνέχεια το προϊόν καταβυθίζεται από κατάλληλο διαλύτη και ξηραίνεται.

Τυπικά δενδριμερή ή υπερδιακλαδισμένα πολυμερή τα οποία χρησιμοποιήσαμε περιλαμβάνουν τα διαμινοβουτάνο πολυ(προπυλένο ίμινο) δενδριμερή τέταρτης και πέμπτης γενεάς και τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή που προκύπτουν από τη πολυσυμπύκνωση ηλεκτρικού, φθαλικού και τετραϋδροφθαλικού ανυδρίτη με

ισοπροπανολαμίνη. Τα ανωτέρω δεν περιορίζουν το εύρος εφαρμογής της παρούσας εφεύρεσης, διότι κάθε δενδριμερές ή υπερδιακλαδισμένο πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση και να τροποποιηθεί σύμφωνα με τις αρχές που περιγράφονται στην παρούσα εφεύρεση.

5 Εποξείδια, ισοκυανικά παράγωγα και ακυλοαλογονίδια θεωρούνται όλα τα εποξειδικά, τα ισοκυανικά και τα ακυλοαλογονιδικά παράγωγα τα οποία φέρουν αρωματικές ομάδες ή έχουν μεγάλες αλειφατικές αλυσίδες και κάθε συνδυασμός αυτών. Ειδικότερα εφαρμόσαμε την συγκεκριμένη εφεύρεση χρησιμοποιώντας ισοκυανικό οκταδεκάνιο. Διεποξείδια, διισοκυανικά και διακυλοαλογονίδια είναι όλα τα διεποξειδικά, τα διισοκυανικά και τα διακυλοαλογονιδικά παράγωγα, αρωματικά ή αλειφατικά στα οποία οι δύο επόξυ ή ισοκύανο η ακυλοαλογονικές ομάδες βρίσκονται στα άκρα του μορίου.

Επιπλέον στην παρούσα εφεύρεση περιγράφονται μέθοδοι εφαρμογής των προαναφερθέντων δενδριμερικών και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που αποτελούν αντικείμενο της εφεύρεσης στον καθαρισμό του νερού από οργανικές ρυπογόνες ενώσεις καθώς και μέθοδοι απομάκρυνσης των πολυμερών μαζί με τους εγκλεισθέντες ρύπους από το νερό.

15

25

30

Μία πρώτη μέθοδος εφαρμογής αποτελεί η χρησιμοποίηση μικρής ποσότητας από λειοτριβημένο τροποποιημένο λιπόφιλο πολυμερικό παράγωγο το οποίο 20 προστίθεται στο προς καθαρισμό νερό που διατηρείται υπό ανάδευση για αρκετές ώρες. Κατόπιν το λιπόφιλο παράγωγο το οποίο έχει εγκλείσει τους οργανικούς ρύπους απομακρύνεται με διήθηση, με φυγοκέντριση, άλλως με συνδυασμό διήθησης και φυγοκέντρισης.

Σε μία δεύτερη μέθοδο εφαρμογής το δοχείο στο οποίο θα τοποθετηθεί το προς καθαρισμό νερό επιστρώνεται με λεπτό υμένιο (φιλμ) που αποτελείται από ένα από τα λιπόφιλα δενδριμερικά ή υπερδιακλαδισμένα πολυμερή. Η επίστρωση του λιποφίλου παραγώγου επιτυγχάνεται με τη διάλυση του σε ένα μη πολικό διαλύτη κατά προτίμηση χλωροφόρμιο και ελαφρά θέρμανση. Ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη με αργή εξάτμιση υπό συνεχή ανακίνηση. Στη συνέχεια προστίθεται το νερό στο δοχείο και ανακινείται επί αρκετές ώρες και υφίσταται φυγοκέντριση και διήθηση για να απομακρυνθούν τμήματα του υμενίου τα οποία πιθανώς να έχουν αποκολληθεί από την επιφάνεια του δοχείου.

Μια επιπλέον μέθοδος εφαρμογής είναι ο εμποτισμός των λιπόφιλων δενδριμερικών ή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών σε κεραμικά φίλτρα. Ο εμποτισμός αυτός μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις μεθόδους: Απλή εμβάπτιση σε διάλυμα των λιπόφιλων τροποποιημένων δενδριμερών ή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, εμβάπτιση και εφαρμογή υπερήχων και τέλος διήθηση θερμού διαλύματος του λιποφίλου παραγώγου μέσω του κεραμικού φίλτρου. Τα εμποτισμένα κεραμικά φίλτρα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για τον καθαρισμό του νερού με διήθηση.

Επιπλέον, κατά την εφεύρεση το λιπόφιλο δενδριμερικό ή υπερδιακλαδισμένο πολυμερές έχει τη δυνατότητα να αναγεννάται μετά τη χρησιμοποίηση του. Το εσωτερικό των νανοκοιλοτήτων των λιπόφιλων παραγώγων των δενδριμερικών και των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών καθίσταται πολύ εύκολα υδρόφιλο κατόπιν προτωνίωσης του με ισχυρό οξύ, κατά προτίμηση υδροχλωρικό οξύ. Τα
15 πρωτονιωμένα πλέον παράγωγα των πολυμερών εκροφούν σχεδόν ποσοτικά τους οργανικούς ρύπους. Ακολούθως το πρωτονιωμένο υδρόφιλο παράγωγο μπορεί να μετατραπεί ξανά σε λιπόφιλο με την προσθήκη διαλύματος βάσης και να ανακτηθεί με διήθηση.

Μία δεύτερη μέθοδος αναγέννησης των λιπόφιλων δενδριμερικών και 20 υπερδιακλαδισμένων πολυμερών τα οποία έχουν προσροφηθεί σε κεραμικά φίλτρα είναι η διαβίβαση θερμού διαλύτη που δεν διαλύει το δενδριμερές αλλά διαλύει τους λιπόφιλους οργανικούς ρύπους που έχουν κατακρατηθεί σε αυτά.

Τα παραδείγματα που ακολουθούν δίνονται με σκοπό την περαιτέρω επεξήγηση της εφαρμογής της παρούσας εφεύρεσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα μέρη που αναφέρονται στα ακόλουθα παραδείγματα σημαίνουν γραμμομοριακή αναλογία.

Παράδειγμα 1. Σύνθεση Λιποφίλου Δενδριμερικού Πολυμερούς

25

Ένα μέρος του διαμινοβουτάνο πολυ(προπυλένο ίμινο) δενδριμερούς της
30 τέταρτης γενεάς (DAB-32) διαλύθηκε σε ξηρό διχλωρομεθάνιο και ψύχθηκε σε παγόλουτρο. 36 μέρη η-ισοκυανικού οκταδεκανίου διαλύθηκαν σε ξηρό διχλωρομεθάνιο και προστέθηκαν βραδέως υπό συνεχή ανάδευση και διαβίβαση

αργού στο διάλυμα. Μισή ώρα μετά την προσθήκη το διάλυμα αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διατηρήθηκε υπό ανάδευση για μερικές ώρες. Το προϊόν της αντίδρασης καταβυθίστηκε με προσθήκη σε μεθανόλη και παρελήφθη με φυγοκέντριση. Ακολούθως εκπλύθηκε αρκετές φορές με μεθανόλη, υποβλήθηκε ξανά σε φυγοκέντριση και ξηράνθηκε. Η δομή του προϊόντος του τύπου (ΙΙΙ) που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4 πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (ΝΜR) (Πίνακας 1).

5

10

15

Πίνακας 1: Χημικές μετατοπίσεις στο φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού του λιποφίλου δενδριμερικού πολυμερούς.

Χαρακτηριστική Ομάδα (βλέπε τύπο Ι)	Χημική Μετατόπιση (ppm)
N <u>H</u> CONH	6.40
NHCON <u>H</u>	6.00
C <u>H</u> ₂NHCONHC <u>H</u> ₂	3.15
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N	
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N	2.34
NC <u>H</u> ₂CH₂CH₂NHCONH	
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N	
NCH ₂ C <u>H</u> ₂ CH ₂ N	1.55
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCONH	ار میزانی رستانی را در داده
NHCONHCH₂C <u>H</u> ₂CH₂	1.44
NHCONHCH ₂ CH ₂ (C <u>H</u> ₂) ₉ CH ₃	1.23
CH₃	0.85

Παράδειγμα 2. Σύνθεση Λιποφίλου Υπερδιακλαδισμένου Πολυμερούς

Υπερδιακλαδισμένο πολυμερές (1,1 μέρη) που προέρχεται από τη πολυσυμπύκνωση ηλεκτρικού ανυδρίτη και διισοπροπανολαμίνης (HYB) με μέσο μοριακό βάρος 1200 διαλύθηκε σε ξηρό χλωροφόρμιο, ψύχθηκε σε παγόλουτρο και στο διάλυμα προστέθηκαν 3 μέρη Ν,Ν 4-διμεθυλάμινο πυριδίνης. Προσετέθησαν στάγδην υπό συνεχή ανάδευση 12 μέρη κανονικού ισοκυανικού οκταδεκανίου, διαλυμένα στον ίδιο διαλύτη σε αδρανή ατμόσφαιρα. Μετά από μισή ώρα το διάλυμα αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου

και παρέμεινε για αρκετές ώρες. Το προϊόν της αντίδρασης καταβυθίστηκε από ακετονιτρίλιο και παρελήφθη με φυγοκέντριση. Ακολούθως εκπλύθηκε αρκετές φορές με μεθανόλη, υποβλήθηκε ξανά σε φυγοκέντριση και ξηράνθηκε. Η δομή του προϊόντος του τύπου IV που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5 πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Χημικές μετατοπίσεις στο φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

του λιποφίλου υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς

5

15

Χαρακτηριστική Ομάδα (βλέπε τύπο ΙV)	Χημική Μετατόπιση (ppm)
ACH₃	1.21
A´CH₃ .	1.40
BCH₃	0.91
ACH ₂	
A'CH ₂	2.46-2.57
A″CH ₂	
BCH ₂	3.33-3.44
α-CH ₂	3.37
β-CH ₂	1.46
n(CH ₂)	1.29
ACH	3.64
BCH CLASSIFE STATE OF THE STATE	· . · . 4.02
ГСН	4.76

10 Παράδειγμα 3. Σύνθεση Πολυμερικού Πλέγματος με Δενδριμερικά Πολυμερή

Ένα μέρος διαμινοβουτάνο πολυ(προπυλένο ίμινο) δενδριμερούς της πέμπτης γενεάς (DAB-64) διαλύθηκε σε ξηρό διχλωρομεθάνιο και ψύχθηκε σε παγόλουτρο. Σε ξηρό διχλωρομεθάνιο διαλύθηκαν 6 μέρη διισοκυανικού εξανίου και προστέθηκαν στάγδην υπό συνεχή ανάδευση και διαβίβαση αργού στο διάλυμα του δενδριμερούς. Μισή ώρα μετά την προσθήκη το διάλυμα αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διατηρήθηκε υπό ανάδευση για μερικές ώρες. Κατόπιν στο διάλυμα της αντίδρασης προστέθηκαν μεθανόλη και το προϊόν της αντίδρασης

απομονώθηκε με διήθηση. Ακολούθησε έκπλυση με μεθανόλη και ξήρανση. Η δομή του πολυμερούς πλέγματος με δενδριμερικά πολυμερή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.

Παράδειγμα 4 Μέθοδος Καθαρισμού Νερού από Οργανικούς Ρύπους με τη χρησιμοποίηση λεπτών υμενίων πολυμερών

Σφαιρικές φιάλες επικαλύφθηκαν με λεπτό υμένιο από το τροποποιημένο δενδριμερικό ή υπερδιακλαδισμένο πολυμερές με αργή εξάτμιση διαλύματος 5% κατά βάρος σε χλωροφόρμιο. Ακολούθως στις φιάλες εισήχθηκαν 50 ml από αποσταγμένο νερό επιμολυσμένο με τους οργανικούς ρύπους και πραγματοποιήθηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετρήσεις με τη βοήθεια φθορισμομετρίας για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εκάστοτε φθορίζοντος ρύπου. Όπως φαίνεται και στα σχήματα 6-8 παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του ρύπου από το υδατικό διάλυμα μετά την παρέλευση δύο ωρών.

15 Παράδειγμα 5 Μέθοδος Καθαρισμού Νερού από Οργανικούς Ρύπους με τη χρησιμοποίηση εμποτισμένων κεραμικών φίλτρων

Έγινε εμποτισμός του κεραμικού φίλτρου με διάλυμα της δραστικής ουσίας δηλαδή των παραγώγων των παραδειγμάτων 1 ή 2 με διήθηση. Ακολούθως το φίλτρο ξηράνθηκε υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Το προς καθαρισμό νερό διήλθε μέσω του εμποτισμένου φίλτρου. Πειράματα με φθορισμομετρία που έγιναν σε νερό επιμολυσμένο με πολυαρωματικούς ρύπους έδειξαν ότι το ποσοστό εγκλεισμού τους στα τροποποιημένα πολυμερή κατά τη διαβίβαση του νερού από τα εμποτισμένα κεραμικά φίλτρα κυμαίνεται από 93 % για το πυρένιο έως και 99 % για το φαινανθρένιο και το ανθρακένιο (Σχήματα 9, 10, 11).

25

30

20

5

10

Λεπτομερής περιγραφή των Σχεδίων

Το Σχήμα 1 εικονίζει μια τομή του μορίου ενός γενικού τύπου συμμετρικού δενδριμερικού πολυμερούς που αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εφεύρεσης όπου το σύμβολο () μπορεί να είναι άτομο χημικού στοιχείου ικανού να σχηματίσει τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς όπως για παράδειγμα άζωτο, ή κατάλληλη χαρακτηριστική ομάδα, η ευθεία γραμμή () ανόργανη ή οργανική (αρωματική ή αλειφατική ή συνδυασμός τους) συνδετική αλυσίδα και το (X) οποιαδήποτε μακρά

αλειφατική αλυσίδα ή αρωματική ομάδα ή συνδυασμός τους που προστίθεται για να καταστήσει το πολυμερές λιπόφιλο, όπως για παράδειγμα κανονική ή διακλαδισμένη αλειφατική αλυσίδα με περισσότερα από οκτώ άτομα άνθρακα.

Το Σχήμα 2 εικονίζει μια τομή του μορίου ενός γενικού τύπου μη-συμμετρικού υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς που αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εφεύρεσης όπου, όπως και στον τύπο του Σχεδίου 1, το σύμβολο (•) μπορεί να είναι άτομο χημικού στοιχείου ικανού να σχηματίσει τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς όπως για παράδειγμα άζωτο, ή κατάλληλη χαρακτηριστική ομάδα, η ευθεία γραμμή (—) ανόργανη ή οργανική (αρωματική ή αλειφατική ή συνδυασμός τους) συνδετική αλυσίδα και το (X) οποιαδήποτε μακρά αλειφατική αλυσίδα ή αρωματική ομάδα ή συνδυασμός τους που προστίθεται για να καταστήσει το πολυμερές λιπόφιλο όπως για παράδειγμα κανονική ή διακλαδισμένη αλειφατική αλυσίδα με περισσότερα από οκτώ άτομα άνθρακα.

5

10

15

25

30

Στο Σχήμα 3 έχουμε μια σχηματική απεικόνιση πολυμερικού πλέγματος που αποτελείται από τροποποιημένα δενδριμερικά μόρια. Η ευθεία γραμμή (——) είναι οργανική (αρωματική ή αλειφατική ή συνδυασμός τους) συνδετική αλυσίδα.

Στο Σχήμα 4 εικονίζεται μια τομή του μορίου του τροποποιημένου πολυμερούς διαμινοβουτάνο πολυ(προπυλένο ίμινο) δενδριμερούς της τέταρτης γενεάς (DAB-32). Στο Σχήμα 5 εικονίζεται τμήμα του γενικού τύπου του τροποποιημένου υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (HYB) όπου φαίνονται τα υδρογόνα που αντιστοιχούν στις διαφορετικές κορυφές του φάσματος πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Στο Σχήμα 6 εικονίζεται ο φθορισμός διαλύματος φαινανθρενίου συναρτήσει του χρόνου μετά την εισαγωγή αρχικού διαλύματος 1ppm σε φιάλη καλυμμένη από υμένιο αποτελούμενο από λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64. Είναι φανερό ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του φαινανθρενίου στο νερό ελαττώνεται λόγω απορροφήσεως του στο υμένιο του πολυμερούς.

Στο Σχήμα 7 εικονίζεται ο φθορισμός διαλύματος φλουρανθενίου συναρτήσει του χρόνου μετά την εισαγωγή αρχικού διαλύματος 200 ppb σε φιάλη καλυμμένη από υμένιο αποτελούμενο από λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64. Είναι φανερό ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του φλουρανθενίου στο νερό ελαττώθηκε λόγω απορροφήσεως του στο υμένιο του πολυμερούς.

Στο Σχήμα 8 εικονίζεται ο φθορισμός διαλύματος πυρενίου συναρτήσει του χρόνου μετά την εισαγωγή αρχικού διαλύματος 100 ppb σε φιάλη καλυμμένη από υμένιο αποτελούμενο από λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64. Είναι φανερό ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του πυρενίου στο νερό ελαττώθηκε λόγω απορροφήσεως του στο υμένιο του πολυμερούς.

Στο Σχήμα 9 εικονίζεται ο φθορισμός διαλυμάτων φαινανθρενίου πριν και μετά τη διήθηση διαμέσου φίλτρων εμποτισμένων με το λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64 (DAB) και το λιπόφιλο υπερδιακλαδισμένο παράγωγο οκταδεκυλουρεθάνη hybrane (HYB). Το διάλυμα πριν την διήθηση είχε συγκέντρωση 1 ppm.

Στο σχήμα 10 εικονίζεται ο φθορισμός διαλυμάτων φλουρανθενίου πριν και μετά τη διήθηση διαμέσου φίλτρων εμποτισμένων με το λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64 (DAB) και το λιπόφιλο υπερδιακλαδισμένο παράγωγο οκταδέκυλουρεθάνη hybrane (HYB). Το διάλυμα πριν την διήθηση είχε συγκέντρωση 200 ppb ενώ μετά την διήθηση η συγκέντρωση ήταν τουλάχιστον 10 φορές μικρότερη. Στο σχήμα 11 εικονίζεται ο φθορισμός διαλυμάτων πυρενίου πριν και μετά τη διήθηση διαμέσου φίλτρων εμποτισμένων με το λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64 (DAB) και το λιπόφιλο υπερδιακλαδισμένο παράγωγο οκταδέκυλουρεθάνη hybrane (HYB). Το διάλυμα πριν την διήθηση είχε συγκέντρωση 100 ppb ενώ μετά την διήθηση η συγκέντρωση είναι τουλάχιστον 10 φορές μικρότερη.

ΑΞΙΩΣΕΙΣ

- 1. Δενδριμερικά πολυμερή με συμμετρική χημική δομή και υπερδιακλαδισμένα μησυμμετρικά πολυμερή τα οποία τροποποιούνται ούτως ώστε να περιέχουν
 - τουλάχιστον ένα άτομο χημικού στοιχείου ικανού να σχηματίσει τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς
 - τουλάχιστον μία ανόργανη ή οργανική συνδετική αλυσίδα και

και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν.

5

30

- οποιαδήποτε μακρά αλειφατική αλυσίδα ή αρωματική ομάδα ή συνδυασμό τους, που προστίθεται για να καταστήσει το πολυμερές λιπόφιλο,

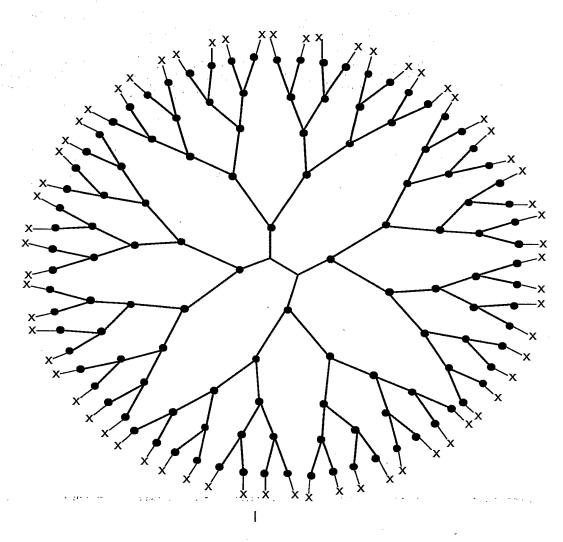
το αποτέλεσμα δε της ανωτέρω επεξεργασίας είναι ότι τα ανωτέρω πολυμερή σχηματίζουν κοιλότητες νανοδιαστάσεων από τις εσωτερικές αλυσίδες των δενδριμερών αλλά και από τις εξωτερικές αλειφατικές αλυσίδες που εισάγονται στην επιφάνεια τόσο των δενδριμερών όσο και των υπερδιακλαδισμένων, λόγω της ευκαμψίας των αλυσίδων μπορούν να εγκλειστούν στις νανοκοιλότητες οργανικοί ρύποι με ποικιλία μεγεθών και διαστάσεων, μεταξύ των οποίων και διαστάσεων μεγαλύτερων των 11 Å τα δε πολυμερή μπορούν και αναγεννώνται από τους ρύπους που έχουν περικλείσει

- 2. Τροποποιημένα δενδριμερικά πολυμερή και τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα μη-συμμετρικά πολυμερή σύμφωνα με την αξίωση 1 όπου το άτομο χημικού στοιχείου ικανό να σχηματίσει τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς είναι άζωτο ή κατάλληλη χαρακτηριστική ομάδα.
- 3. Τροποποιημένα δενδριμερικά πολυμερή και τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα μη-συμμετρικά πολυμερή σύμφωνα με την αξίωση 1 όπου η ανόργανη ή οργανική συνδετική αλυσίδα είναι αρωματική ή αλειφατική ή συνδυασμός τους.
 - 4. Τροποποιημένα δενδριμερικά πολυμερή και τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα μη-συμμετρικά πολυμερή σύμφωνα με την αξίωση 1 όπου η μακρά αλειφατική αλυσίδα που προστίθεται για να καταστήσει το πολυμερές λιπόφιλο είναι κανονική αλειφατική αλυσίδα με περισσότερα από οκτώ άτομα άνθρακα.

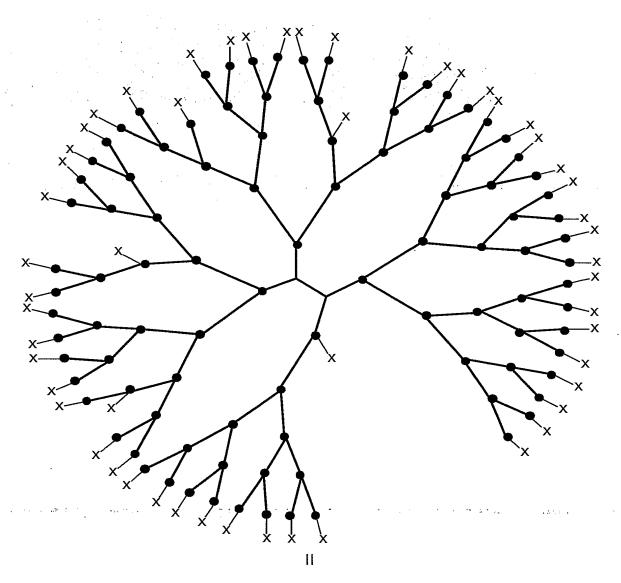
- 5. Τροποποιημένα δενδριμερικά πολυμερή κατά την αξίωση 1 που είναι διαμινοβουτάνο πολυ(προπυλένο ίμινο) δενδριμερή τροποποιημένα με λιπόφιλα τμήματα.
- 5 6. Τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα μη-συμμετρικά πολυμερή σύμφωνα με την αξίωση 1 που είναι παράγωγα που προέρχονται από την πολυσυμπύκνωση του ηλεκτρικού, του φθαλικού ή του τετραϋδροφθαλικού ανυδρίτη με διισοπροπανολαμίνη.
- 7. Μέθοδος για την παρασκευή των τροποποιημένων δενδριμερικών πολυμερών και των τροποποιημένων υπερδιακλαδισμένων μη-συμμετρικών πολυμερών σύμφωνα με τις αξιώσεις 1 έως και 6, η οποία χαρακτηρίζεται από την εισαγωγή σε αυτά δι'αλκυλιώσεως αλειφατικών αλυσίδων που τα καθιστούν λιπόφιλα.
- 8. Μέθοδος για την παρασκευή των τροποποιημένων δενδριμερικών πολυμερών και των τροποποιημένων υπερδιακλαδισμένων μη-συμμετρικών πολυμερών σύμφωνα με τις αξιώσεις 1 έως και 6, η οποία χαρακτηρίζεται από την σύνδεση των παραπάνω πολυμερών μέσω αλειφατικών ή άκαμπτων αρωματικών συνδέσμων που τα καθιστούν λιπόφιλα και τη δημιουργία πολυμερικών πλεγμάτων των αρχικών
 20 δενδριμερικών ή υπερδιακλαδισμένων πολμερών με αντιδραστήρια σύνδεσης όπως είναι τα διεποξείδια, τα διισοκυανικά παράγωγα ή τα διακυλοαλογονίδια.
 - 9. Χρήση τροποποιημένων δενδριμερικών πολυμερών και τροποποιημένων υπερδιακλαδισμένων μη-συμμετρικών πολυμερών κατά τις αξιώσεις 1 έως 6 για τον εγκλεισμό στις νανοκοιλότητες αυτών οργανικών ρύπων μεγάλης ποικιλίας μοριακών μεγεθών και σχημάτων που βρίσκονται στο νερό και την ελάττωση της συγκέντρωσης αυτών στο νερό σε επίπεδο μερικών ppbs.

10. Προσθήκη της κόνεως του προϊόντος σύνθεσης των αξιώσεων 1 έως και 6 στο προς καθαρισμό νερό και ανάδευση αυτού, απομάκρυνση δε της σύνθεσης η οποία έχει εγκλείσει τους οργανικούς ρύπους με διήθηση, ή με φυγοκέντρηση ή με συνδυασμό αυτών.

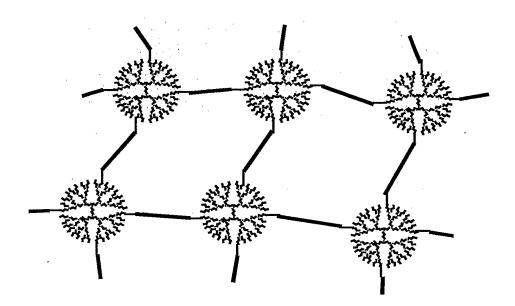
- 11. Δημιουργία υμενίου (φιλμ) από το προϊόν σύνθεσης των αξιώσεων 1 έως και 6 και επίστρωση με αυτό του δοχείου με το νερό προς καθαρισμό.
- 5 12. Χρήση του προϊόντος σύνθεσης των αξιώσεων 1 έως και 6 όπου το εν λόγω προϊόν είναι απαραίτητο στα συστήματα τα οποία χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του νερού.



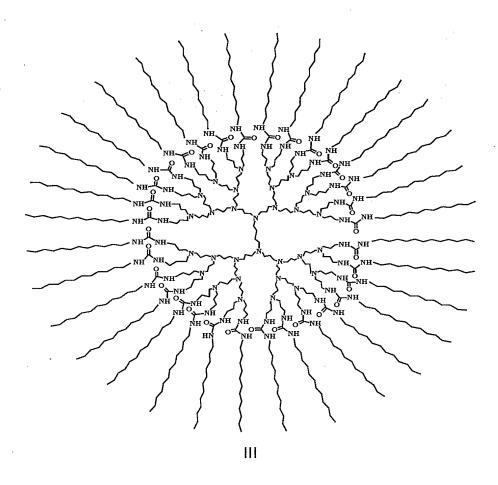
Σχήμα 1: Γενικός τύπος συμμετρικών δενδριμερικών πολυμερών



Σχήμα 2: Γενικός τύπος μη συμμετρικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών

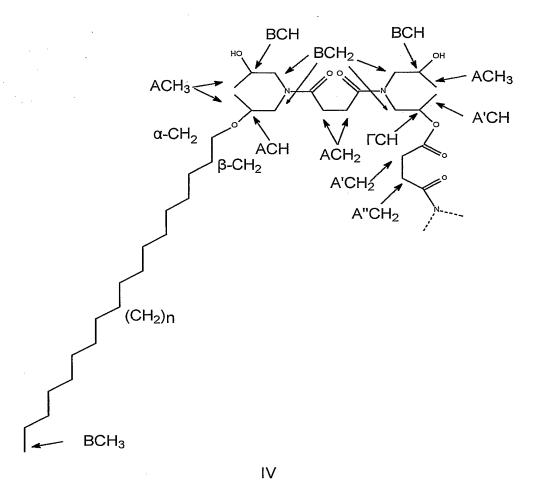


Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση πολυμερικού πλέγματος αποτελούμενου από τροποποιημένα δενδριμερικά μόρια

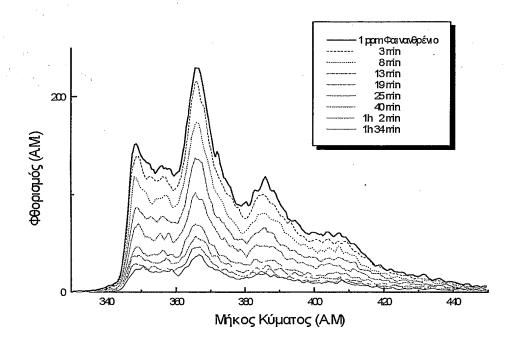


Σχήμα 4: Χημικός τύπος του διαμινοβουτάνο πολυ(προπυλένο ίμινο) δενδριμερούς της τέταρτης γενεάς (DAB-32)

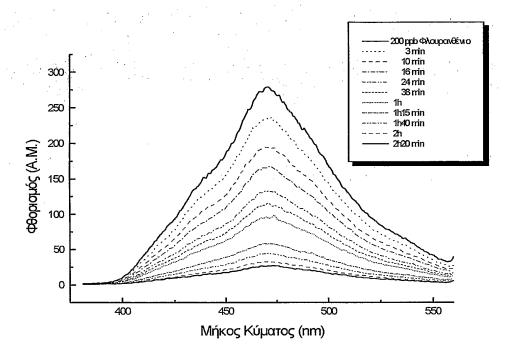
\$1.54 miles



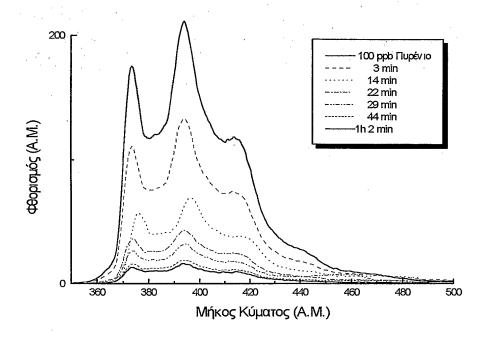
Σχήμα 5: Τμήμα του γενικού τύπου του τροποποιημένου υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (HYB) όπου φαίνονται τα υδρογόνα που αντιστοιχούν στις διαφορετικές κορυφές του φάσματος πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).



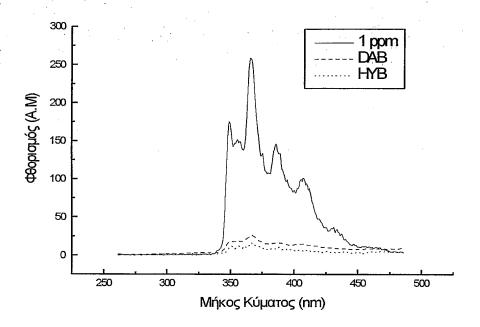
Σχήμα 6: Φθορισμός διαλύματος φαινανθρενίου (1 ppm) συναρτήσει του χρόνου μετά την εισαγωγή του σε φιάλη καλυμμένη από υμένιο αποτελούμενο από λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64.



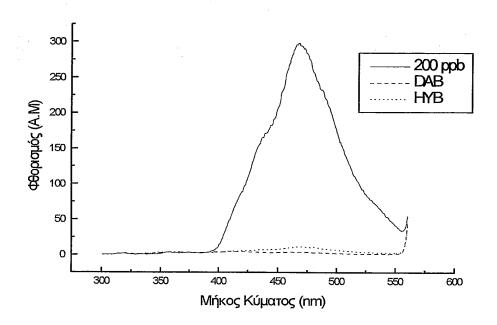
Σχήμα 7: Φθορισμός διαλύματος φλουρανθενίου (200 ppb) συναρτήσει του χρόνου μετά την εισαγωγή του σε φιάλη καλυμμένη από υμένιο αποτελούμενο από λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64.



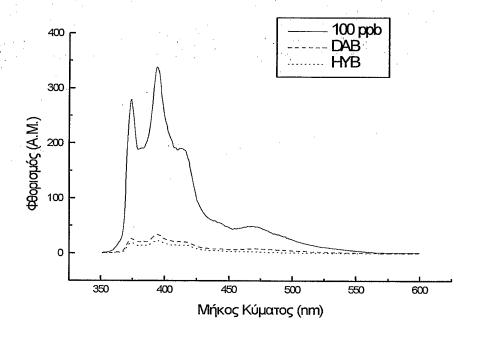
Σχήμα 8: Φθορισμός διαλύματος πυρενίου (100 ppb) συναρτήσει του χρόνου μετά την εισαγωγή του σε φιάλη καλυμμένη από υμένιο αποτελούμενο από λίπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64.



Σχήμα 9: Φθορισμός διαλυμάτων φαινανθρενίου (1 ppm) πριν και μετά τη διήθηση διαμέσου φίλτρων εμποτισμένων με το λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64 (DAB) και το λιπόφιλο υπερδιακλαδισμένο παράγωγο οκταδεκυλουρεθάνη hybrane (HYB).



Σχήμα 10: Φθορισμός διαλυμάτων φλουρανθενίου (200 ppb) πριν και μετά τη διήθηση διαμέσου φίλτρων εμποτισμένων με το λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64 (DAB) και το λιπόφιλο υπερδιακλαδισμένο παράγωγο οκταδέκυλουρεθάνη hybrane (HYB).



Σχήμα 11: Φθορισμός διαλυμάτων πυρενίου (100 ppb) πριν και μετά τη διήθηση διαμέσου φίλτρων εμποτισμένων με το λιπόφιλο δενδριμερικό πολυμερές οκταδεκυλουρία DAB-64 (DAB) και το λιπόφιλο υπερδιακλαδισμένο παράγωγο οκταδέκυλουρεθάνη hybrane (HYB).